

CF017136

US/ah

41

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 3月15日
Date of Application:

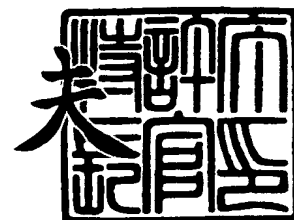
出願番号 特願2002-073113
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-073113]

出願人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2003年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3096961

【書類名】 特許願

【整理番号】 4621010

【提出日】 平成14年 3月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 D01F 1/00

【発明の名称】 シリコン酸化物ナノ構造体の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 福谷 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 田 透

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン酸化物ナノ構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化する工程を有するシリコン酸化物構造体の製造方法。

【請求項 2】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程及び (c) 該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 3】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する工程及び (d) 該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 4】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項 3 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 5】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項 2 または 3 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 6】 前記陽極酸化によりアルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムを含む柱状構造体の部分に細孔を形成する請求項 2 または 3 に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項7】 前記シリコン酸化物ナノ構造体が、細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下であり、かつ前記細孔がシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられている構造体からなる請求項2または3に記載のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン酸化物ナノ構造体の製造方法に関し、特に平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下の微細な細孔がシリコン酸化物により互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されているシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さなサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的特性を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数十 nmより微細なサイズ（幅や膜厚など）をもつ構造を有する材料（以降、「ナノ構造体」）への関心が高まっている。

【0003】

こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。

【0004】

しかし、この半導体加工技術による直接的なナノ構造体の製造は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0005】

そこで、このような半導体加工技術によるナノ構造体の作製方法のほかに、自

然に形成される規則的な構造、すなわち自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上回る微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われはじめている。

【0006】

このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を制御よく大面積に形成できる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0007】

まず、アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム板あるいは基板上に形成されたアルミニウム膜を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化被膜（陽極酸化アルミナ）が形成される。（たとえば R. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson “Nature” Vol. 337, P147 (1989) 等参照）。この多孔質酸化被膜の特徴は、直径が数 nm～数百 nm の極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）が、数十 nm～数百 nm の間隔（セルサイズ）で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、細孔間隔が数十 nm 以上の場合では、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも比較的優れている。この細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の酸の種類、電圧を調整することによりある程度の制御が可能である。具体的には電圧を低下させると細孔の間隔を低減できる。また、陽極酸化被膜の厚さ及び細孔の深さは、陽極酸化の時間を制御することにより、ある程度の制御が可能である。

【0008】

また、この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造、あるいは色彩・耐久性に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。たとえば、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサをはじめとするさまざまな応用が

試みられている。さらには、量子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている（益田“固体物理”31, 493（1996））。

【0009】

また、このような陽極酸化アルミナの他に、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法として、シリコンの陽極化成がある。このシリコンの陽極化成は結晶シリコンあるいは多結晶シリコンをHF（フッ化水素酸）をベースとした水溶液中で陽極化成を行うと多孔質シリコンが形成される（例えば、D. R. Turner: “J. Electrochem. Soc.” 105, 402（1985）等参照）。この多孔質シリコンは表面あるいは内部に1～数10nm程度の微小細孔が無数に存在している。この微小細孔はマクロに見た場合、ほぼ膜面に対して垂直な構造となっているが、その形状や密度は陽極化成の条件によって大きく変化する。

【0010】

このような観点から自己規則的手法、特にアルミニウムの陽極酸化やシリコンの陽極化成の手法は、ナノ構造体を容易に、また大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望ましい。特に、陽極酸化アルミナあるいは陽極化成シリコン（多孔質シリコン）中の微小細孔を、基板に垂直に、かつ、非常に高密度に作製した構造は、量子効果を利用したデバイスへの応用、あるいは超高密度記録媒体を作製する為には重要である。

【0011】

一方、このような、陽極酸化アルミニウムや多孔質シリコンのように基板に対して垂直方向にナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法ではないが、基板に対して平行にナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法としてメソポーラスシリカの合成がある。例えば、基板上に径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を作成する方法としては、“Chemical Communications”の1996巻1149ページに記載されているようなスピコートによる方法、“Nature”第389巻364ページに記載されているようなディップコートによる方法、“Na

ture” 第 379 卷 703 ページに記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ところで本発明者らは、このようなナノ構造体のデバイスへの応用形態の検討の過程において、ナノ構造体として、10 nm 以下のサイズのナノホールを高密度に膜面に対して垂直に形成することが可能であれば、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。即ち、例えば、直径が 10 nm 以下のナノホールを間隔 15 nm 以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。さらに、磁性体金属を充填することで、超高密度記録媒体としても應用できる。

【0013】

また、特にナノ構造体を構成する材料がシリコン酸化物を主成分とする材料であれば、ナノホール内に充填した材料が電氣的に絶縁性され、ナノ構造体のデバイスへの應用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。

【0014】

しかしながら、アルミニウムの陽極酸化では、細孔の間隔を 10 nm 以下にするために、陽極酸化電圧を低下させると、図 10 のようにお互いの細孔 71, 72 が陽極酸化アルミナ 73 で形成される壁で隔たれなくなり、すべての細孔を独立化させることができない。

【0015】

また、シリコンの陽極化成では、マクロ的に見た場合、細孔は膜面に対して垂直に形成されているが、より詳細に觀察すると図 11 のようにランダムもしくは樹状に孔を伸ばした構造となっているため、細孔 81 の形状が一定でなくなり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應する際に不都合が生じてしまう。(M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. 46, 86 (1985) 参照)。

【0016】

さらにメソポーラスシリカでは、細孔の形成は基板面あるいは膜面に対して平行であるため、電極の形成が困難であり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適応する際に不都合が生じてしまう。

【0017】

このような技術的背景により、本発明者らは種々検討を重ねた結果、細孔の平均孔径が10 nm以下であり、かつ細孔の平均間隔が15 nm以下であり、該細孔が柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、かつ該細孔を隔てる壁材料が電氣的に絶縁性の高いシリコン酸化物であるナノ構造体を形成できる方法を見出し、本発明に至った。

【0018】

即ち本発明の目的は、デバイスへの応用範囲をより拡大することができる、膜面に対して垂直またはほぼ垂直な方向に微細な細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を、半導体加工技術に比べて安価で、かつ簡単な方法で製造する方法を提供することを目的とする。

【0019】**【課題を解決するための手段】**

即ち、本発明の第一の発明は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化する工程を有するシリコン酸化物構造体の製造方法である。

【0020】

また、本発明の第二の発明は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程及び(c) 該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する工程を有することを

特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法である。

【0021】

本発明の第三の発明は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する工程及び(d) 該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法である。

【0022】

本発明において、上記の様に、アルミニウムシリコン混合膜を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法では、通常の熱的過程では、転移してしまう相（例えば準安定相）が凍結されて、非平衡状態として実現できる。すなわち、この方法で作製されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムとシリコンが準安定状態（非平衡状態）の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンマトリックス内に孔径数 nm レベルのナノ構造（アルミニウム柱状構造体）を形成し、アルミニウムとシリコンが自己組織的に分離するからである。

【0023】

また、アルミニウムとシリコンの全量に対して、シリコンを20～70 atomic %の割合にしたアルミニウムシリコン膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムがシリコンのマトリックス内に柱状形状をしたナノ柱状構造体を形成するからである。つまり、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して20 atomic %未満の場合はアルミニウムが帯状形状となり、柱状形状をしたナノ構造を形成しない。一方、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して70 atomic %を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状構造体を確認できない。

【0024】



また、アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化することで、室温（25℃）以下で細孔の形成と、シリコンの酸化を同時に行うことが可能となるため、シリコン酸化物ナノ構造体を室温程度の低温で作製することが可能となる。

【0025】

また、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンの組成比を維持しやすい。

【0026】

また、細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであることが望ましい。その結果、酸やアルカリの溶液に浸すだけで、簡単に細孔の孔径を拡大することができる。

なお、本発明において、アルミニウムを含む柱状構造体を「アルミニウム柱状構造体」としても表わす、

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法について詳細に説明する。

【0028】

図1は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図1において、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、下記の（a）工程～（c）工程を有することを特徴とする。

【0029】

（a）工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

（b）工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有する混合膜からなる。

【0030】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する。陽極酸化により、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムが除去されて細孔が形成されると同時に、シリコン領域のシリコンの酸化が行われシリコン酸化物領域が形成され、細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を得られる。

【0031】

図2は、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図2において、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、下記の(a)工程～(d)工程を有することを特徴とする。

【0032】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有する混合膜からなる。

【0033】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する。陽極酸化により、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムが除去されて細孔が形成されると同時に、シリコン領域のシリコンの酸化が行われシリコン酸化物領域が形成される。

【0034】

(d) 工程：さらに、酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを行なって、形成された細孔の孔径を広げることにより、細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を得られる。

【0035】

次に、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図3は本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。図3の(a)～(d)の順に追って説明する。

以下の工程(a)～(d)は、図3の(a)～(d)に対応する。

【0036】

(a) 工程：アルミニウムとシリコンを用意する工程

原料としてのシリコン及びアルミニウムを、例えば、図4に示すように、アルミニウムのターゲット22上にシリコンチップ23を配置する。

【0037】

(b) 工程：アルミニウムシリコン混合膜の形成

次に、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

【0038】

基板12上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜13を形成する。アルミニウムシリコン混合膜13は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体11と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域14から構成される。

【0039】

図4を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン混合体を成膜する方法について説明する。なお、図4において、21が基板、22がアルミニウムのスパッタリングターゲット、23がシリコンチップである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

図4に示したように、基板21上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜を形成する。

【0040】

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、例えば、図4のようにアルミニウムのターゲット22上にシリコンチップ23を配することで達成される。シリコ

ンチップは、図4では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板21に対象に配置しておくのがよい。

【0041】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

【0042】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン混合膜が得られる。

【0043】

本発明において、シリコンとアルミニウムの割合を示す atomic %とは、シリコンとアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom %あるいはat %とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法（ICP法）でアルミニウムシリコン混合膜中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0044】

なお、上記割合においては、atomic %を単位として用いているが、wt %を単位として用いる場合は、例えばシリコンが20 atomic %以上70 atomic %以下の場合は、20.65 wt %以上70.84 wt %以下となる（atomic %からwt %への換算は、Alの原子量を26.982、Siの原子量を28.086としてAlとSiの重量比を求め、（重量比）×（atomic %）の値からwt %に換算することができる。

【0045】



また、基板温度としては、200℃以下であり、好ましくは100℃以下、好ましくは室温（25℃）程度であるのがよい。

なお、基板温度を200℃以上でアルミニウムシリコン混合膜を形成すると、アルミニウムはシリコンとより安定な状態へ遷移してしまうため、アルミニウムはシリコンマトリックス中に数nmレベルの柱状形状をしたナノ構造体を形成しない。

【0046】

なお、このような方法でアルミニウムシリコン混合膜を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンマトリックス中に孔径が数nmレベルの柱状形状をしたナノ構造（柱状構造体）を形成し、アルミニウムとシリコンが自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムのナノ構造はほぼ円柱状形状であり、その孔径は1～10nmであり、間隔は3～15nmである。

【0047】

アルミニウムシリコン混合膜のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2～1Pa程度がよく、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットの場合は150から1000W程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。

【0048】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板、金属基板などの基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムシリコン混合膜の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコン混合膜に不都合がなければ、特に限定され

るものではない。

【0049】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層ずつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

【0050】

なお、スパッタリング法の場合は、ターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたもの、あるいはシリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、あるいはアルミニウムとシリコンを焼結して作製したアルミニウムシリコン混合ターゲットでも良い。

【0051】

上記の様に成膜されたアルミニウムシリコン混合膜13は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体11と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域14を備える。

【0052】

アルミニウムを含有する柱状構造体部11の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

【0053】

また、アルミニウム柱状構造体の周囲を取り囲んでいるシリコン領域14の組成は、シリコンを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン領域の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

【0054】

(c) 工程：細孔形成工程

上記のアルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化処理を行うことで、細孔の形成とシリコンの陽極酸化を同時に行い、シリコン酸化物ナノ構造体を形成する。

【0055】

図5は、本発明に用いる陽極酸化装置の一例を示す概略図である。図5中、1はアルミニウムシリコン混合膜、41は恒温槽、42はPt板のカソード、43は電解液、44は反応容器、45は陽極酸化電圧を印加する電源、46は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御したり、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

【0056】

アルミニウムシリコン混合膜1およびカソード42は、恒温槽41により温度を一定に保たれた電解液43中に配置され、電源45よりアルミニウムシリコン混合膜1、カソード42間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0057】

陽極酸化に用いる電解液は、例えば、シュウ酸、りん酸、硫酸、硝酸、クロム酸溶液などが挙げられるが、陽極酸化による細孔形成に不都合がなければ特に限定されるものではない。また各電解液に応じた陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、作製するシリコン酸化物ナノ構造体に応じて、適宜設定することができる。

【0058】

陽極酸化により、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムが除去されて細孔が形成されると同時に、シリコン領域のシリコンの酸化が行われシリコン酸化物領域が形成される。その結果、アルミニウムシリコン混合膜には、細孔を有するシリコン酸化物領域のみが残り、シリコン酸化物ナノ構造体15が形成される。なお、シリコン酸化物ナノ構造体15中の細孔16は、図6に示す様に、間隔 $2R$ が15nm以下、孔径 $2r$ が10nm以下であるが、好ましくは、細孔の孔径 $2r$ は1～9nmであり、その中心間距離 $2R$ は3～10nmである。また、長さ L は2nm～数 μ mの範囲である。

【0059】

○
(d) 工程：細孔径の拡大工程：

さらに上記シリコンナノ構造体に対してシリコンを溶解する酸溶液（例えばフッ化水素を薄めた溶液など）、あるいはアルカリ溶液（水酸化ナトリウムなど）中に浸すポアワイド処理（孔径拡大処理）により、適宜、細孔径を広げることができる。

【0060】

この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもかまわない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。

また細孔孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

【0061】

＜本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体の構成＞

本発明の製造方法により得られるシリコン酸化物ナノ構造体は、柱状形状の細孔とシリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下であり、かつ前記細孔が前記シリコン酸化物を主成分とするシリコン酸化物領域で隔てられていることを特徴とする。

【0062】

図6は、本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体の一例を示す概略図であり、図6（a）は、細孔の平均孔径が10 nm以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が15 nm以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のシリコン酸化物領域がシリコン酸化物を主成分とする材料からなるシリコン酸化物ナノ構造体の模式的平面図である。また、図6（b）は、図6（a）の破線AA'に沿ってシリコン酸化物ナノ構造体を切ったときの模式的断面図である。図6において、4は細孔（ナノホール）、2はシリコン酸化物領域、3は基板である。

【0063】

本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体は、細孔4とシリコン酸化物を主成分とする組成からなるシリコン酸化物領域2（壁材料）により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図6（b）に示されているようにシリコン酸化物領域により、お互いに分離されており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

【0064】

また、本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔の形状は、図6（b）に示されるように柱状形状である。また、細孔の孔径（平均孔径を示す） $2r$ は10nm以下であり、細孔の間隔（平均間隔を示す） $2R$ は15nm以下である。好ましくは、細孔の径 $2r$ は1～9nmであり、その間隔 $2R$ は3～10nmである。また、長さ L は1nm～数 μ m、好ましくは2～1000nmの範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際のSEM写真（約100nm×70nmの範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理して、導出される値である。

【0065】

また、本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体内の細孔は、図6（b）に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくても良い。

【0066】

また、本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体を構成しているシリコン酸化物領域の組成は、シリコン酸化物（ SiO_x ）を主成分とするが、アルミニウム酸化物（ AlO_x ）などの酸化物の他、アルゴン（Ar）、窒素（N）などの各種の元素を含有してもよい。

【0067】

なお、シリコン酸化物領域におけるシリコン（Si）の含有量は酸素を除くすべての元素に対して80atomic%以上、好ましくは85～99atomic%の範囲である。また、アルミニウムの含有量は酸素を除くすべての元素に対して、0.01～20atomic%の範囲であり、好ましくは0.1～10atomic%の範囲である。

【0068】

また、本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体を構成しているシリコン酸化物の構造は、非晶質シリコン酸化物であることが望ましいが、結晶化させて結晶質のシリコン酸化物を含んでいてもかまわない。

【0069】

また、本発明におけるシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図6（a）のように、ほぼ円形のものでも良いし、また楕円形など任意の形状が可能である。

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図6（b）のように長方形径状でも良いし、正方形や台形など任意の形状が可能である。

なお、細孔の柱状形状とは上記サイズを満足するものであれば、任意のアスペクト比（長さ L ／孔径 $2r$ ）を有する形状を含むものである。

【0070】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を説明する。

【0071】

実施例 1

本実施例は図7に示すような平均細孔間隔 $2R$ が8nmであり、平均細孔径 $2r$ が5nmであり、高さ L が200nmである細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成する方法の一例を示す。

【0072】

図3（b）に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6mm）の円形のアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップを6枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：300Wとした。また、基板温度は室温（25℃）とした。

【0073】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜中のシリコン原子の組成が約37 atomic %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したのではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

【0074】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、図3（b）のように、シリコンに囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。また、アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は6 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、高さは200 nmであり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はシリコン領域によりお互いに分離されていた。

【0075】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を図5に示した陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、図7に示すような細孔32を形成した。電解液は7 mol/lに調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を20℃に保持し、陽極酸化電圧は5 Vとした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

【0076】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、陽極酸化したアルミニウムシリコン混合膜（シリコン酸化物ナノ構造体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は、図7のようにシリコン酸化物領域33に囲まれた細孔32が二次元的に配列していた。細孔部の平均孔径は約5 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく基板と細孔

の底部が直接つながっていた。

【0077】

なお、広域電子エネルギー損失構造解析 (EELS) により、シリコン酸化物ナノ構造体を酸化した試料を測定した所、この試料は酸素とシリコンが結合しており、この試料が酸化シリコンであることが確認できた。

【0078】

また、誘導結合型プラズマ発光分析法 (ICP法) により、シリコン酸化物ナノ構造体を酸化した試料中のアルミニウムとシリコンの量を測定した所、アルミニウムとシリコンの全量に対するアルミニウムの量は 5 atomic %、シリコンの量は 95 atomic % であった。

この結果、図7に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製されたことが確認された。

【0079】

実施例2

本実施例は図8のように平均細孔間隔 $2R$ が 7 nm であり、平均細孔径 $2r$ が 5 nm である細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成する方法の一例を示す。

【0080】

図3 (b) に示すように、石英基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 200 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップを8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar 流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kW とした。また、基板温度は室温とした。

【0081】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜のシリコン

○
原子の組成が約 45 atomic % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

【0082】

また、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板真上方向から見た表面の形状は図3（b）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径は約 3 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

【0083】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 45 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を図5に示した陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、図3（c）に示すような細孔16を形成した。電解液は 7 mol/l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を 10℃ に保持し、陽極酸化電圧は 5 V とした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

【0084】

また、作製されてシリコン酸化物ナノ構造体をFE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図3（c）のように、シリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 2 nm であり、その平均間隔は約 7 nm であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

【0085】

次に、細孔の孔径を拡大するために、65℃ に保った水酸化ナトリウム 1 mol/l 中に 2 分間浸し、孔径の拡大を行った。

【0086】

なお、孔径を拡大処理を行ったシリコン酸化物ナノ構造体を F E - S E M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 8 のように、シリコン酸化物領域 5 3 に囲まれた細孔 5 2 が二次元的に配列していた。また、そのとき観察した細孔部の孔径は 5 n m、その平均間隔は 7 n m、高さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれており、お互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

この結果、図 8 に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

【0087】

実施例 3

本実施例は図 9 のように平均細孔間隔 $2R$ が 8 n m であり、平均細孔径 $2r$ が 6 n m、高さ L が 1 0 n m である細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成した例を示す。

【0088】

図 3（b）に示すように、シリコン基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 3 7 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を約 1 0 n m の厚さに形成した。ここではシリコンの粉末とアルミニウムの粉末を 6 3 a t o m i c % : 3 7 a t o m i c % で混合して、焼結したアルミニウム・シリコン混合焼結体ターゲットを用いた。スパッタリング条件は、R F 電源を用いて、A r 流量：5 0 s c c m、放電圧力：0 . 7 P a、投入電力：3 0 0 W とした。また、基板温度は室温（2 5 ℃）とした。

【0089】

なお、F E - S E M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察したところ、基板斜め上方向から見た表面の形状は図 3（b）のように、シリコンに囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。このとき、アルミニウム柱状構造体部分の平均孔径 $2r$ は 6 n m、その平均中心間隔 $2R$ は 8 n m、高さ L は 1 0 n m であり、また、それぞれのアルミニウム柱状構造体部分はお互いに独立していた。

【0090】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 37 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜を図 5 に示した陽極酸化装置を用いて、陽極酸化処理を施し、図 3 (c) に示すような細孔 16 を形成した。電解液は 7 mol/l に調節した硫酸水溶液を用い、恒温槽により溶液を 20℃ に保持し、陽極酸化電圧は 3 V とした。この結果、シリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

【0091】

次に、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、陽極酸化したアルミニウムシリコン混合膜 (シリコン酸化物ナノ構造体) を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 3 (c) のように、シリコン酸化物領域に囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部の孔径は 5 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 10 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコン酸化物領域により隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

【0092】

最後に、作製されたシリコン酸化物ナノ構造体中の細孔の孔径を拡大するために、25℃ に保った BHF (Buffered HF) 溶液 (HF:HN₄F = 1:5) を純水で 100 倍に薄めた溶液を用いて、その溶液中にシリコン酸化物ナノ構造体を 10 分間浸し、孔径の拡大を行った。なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、作製したシリコン酸化物ナノ構造体を観察したところ、基板真上方向から見た表面の形状は、図 9 に示すように、シリコン酸化物領域 63 に囲まれた細孔 62 が二次元的に配列していた。細孔の平均孔径は 6 nm であり、その平均間隔は約 8 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 10 nm であった。

この結果、図 9 に示されるようなシリコン酸化物ナノ構造体が作製された。

【0093】

上記の各実施例に示したように、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20~70 at

om i c %混合したアルミニウムシリコン混合膜を形成し、その混合膜を陽極酸化することで、平均間隔が15 nm以下、平均孔径が10 nm以下のシリコン酸化物領域により互いに分離された細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を半導体加工技術に比べて安価でかつ簡単に形成することができる。

【0094】

また、すべて室温程度の温度でのプロセスが可能となり、高い温度に弱い有機物基板等を使用することも可能となり、シリコン酸化物ナノ構造体の応用範囲を拡大することができる。

【0095】

また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして応用することができる。さらに、磁性体材料を充填することで高密度記録媒体としても応用することができる。

【0096】

また、本発明は、シリコン酸化物中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型などとして用いることもできる。また、フィルターやデバイスの層間絶縁層としても使用できる。

【0097】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、平均孔径が10 nm以下であり、平均間隔が15 nm以下である細孔が、シリコン酸化物領域で隔てられているシリコン酸化物ナノ構造体を容易に得ることができる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図であ

る。

【図 2】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図 3】

本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。

【図 4】

本発明におけるアルミニウムシリコン混合膜の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図 5】

本発明において使用する陽極酸化装置を示す概略図である。

【図 6】

本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体を示す概略図である。

【図 7】

本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体の一例を示す概略図である。

【図 8】

本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図 9】

本発明により製造されたシリコン酸化物ナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図 10】

細孔間隔が 10 nm 以下の陽極酸化アルミナの一例を示す断面図である。

【図 11】

シリコンを陽極化成した多孔質シリコンの一例を示す図である。

【符号の説明】

1、13 アルミニウムシリコン混合膜

2、18、33、53、63 シリコン酸化物領域

3、12、31、51、61、74 基板

4、16、32、52、62 細孔

11 アルミニウム柱状構造体

14 シリコン領域

15 シリコン酸化物ナノ構造体

17 拡大した細孔

21 基板

22 スパッタリングターゲット

23 シリコンチップ

24 Ar プラズマ

41 恒温槽

42 Pt 板のカソード

43 電解液

44 反応容器

45 陽極酸化電圧を印加する電源

46 陽極酸化電流を測定する電流計

71 独立した細孔

72 独立していない細孔

73 陽極酸化アルミナ

74 基板

75 バリア層

81 細孔

82 シリコン

【書類名】

図面

【図 1】

(a) 工程

アルミニウムとシリコンを用意する。

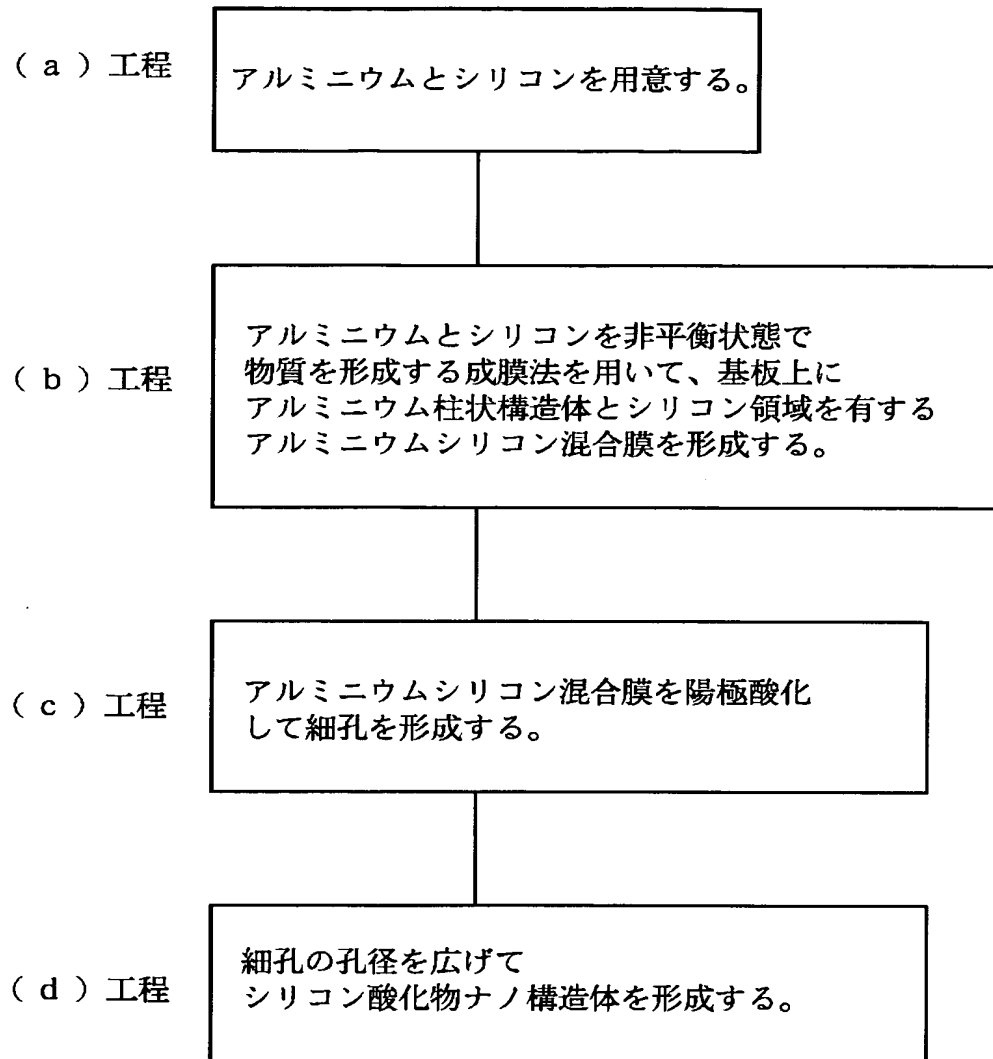
(b) 工程

アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウム柱状構造体とシリコン領域を有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する。

(c) 工程

アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体を形成する。

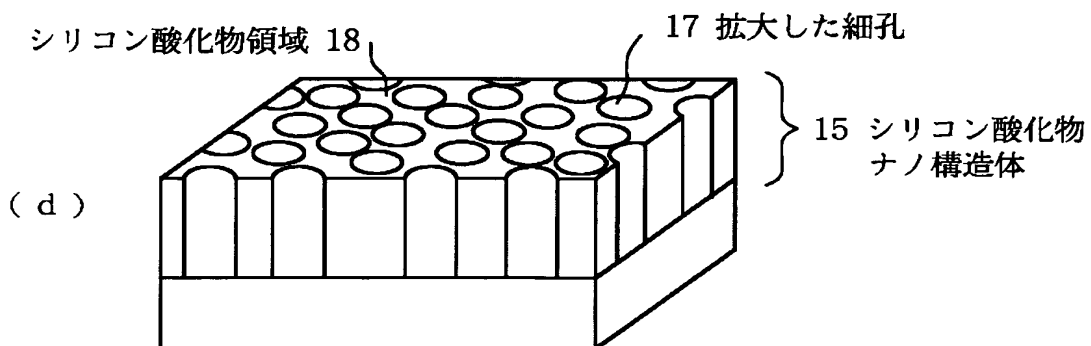
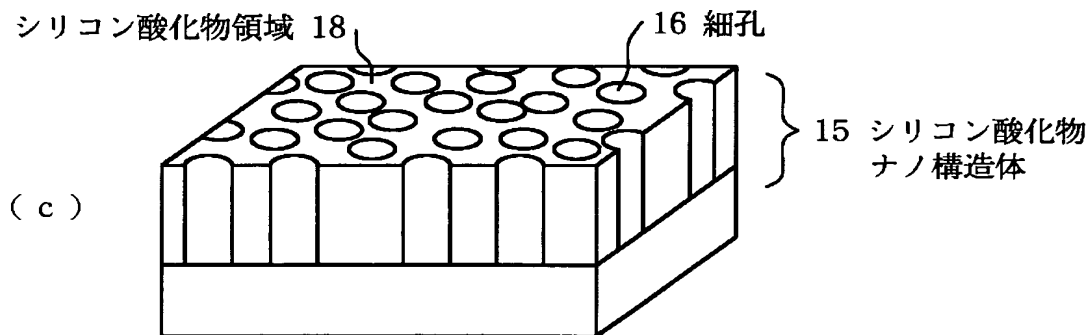
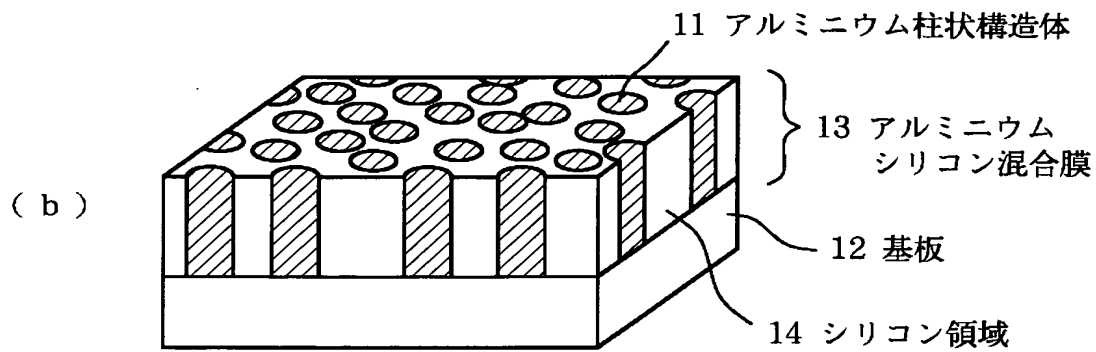
【図 2】



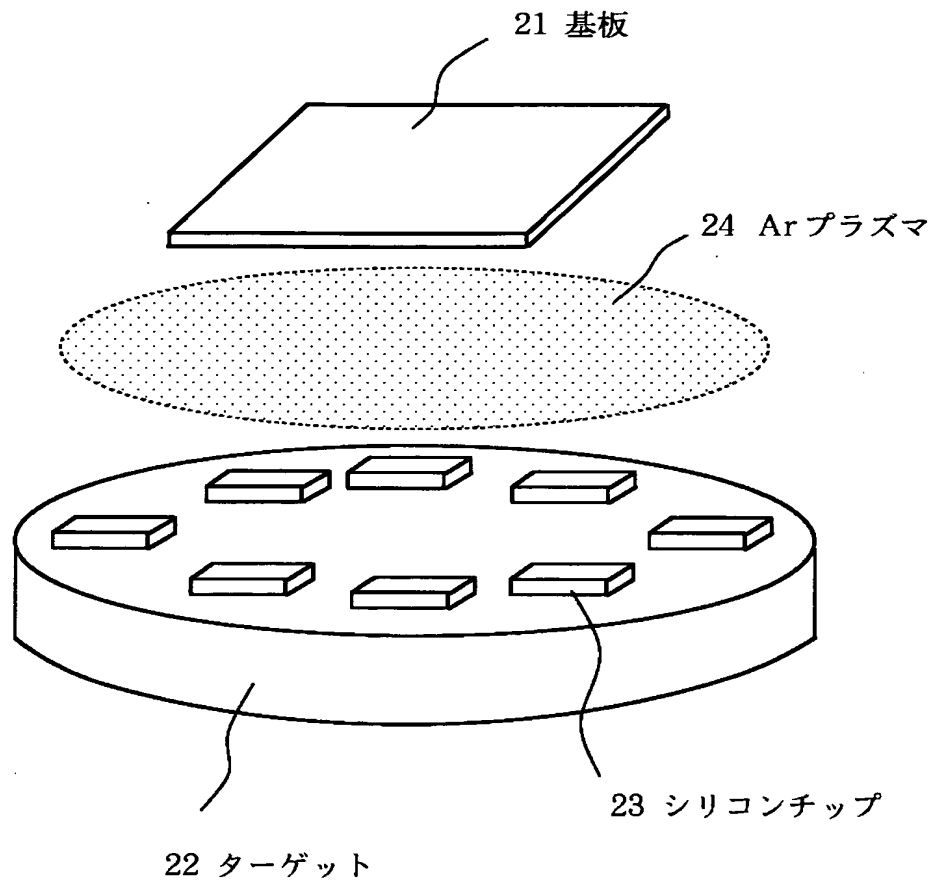
【図 3】

(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程

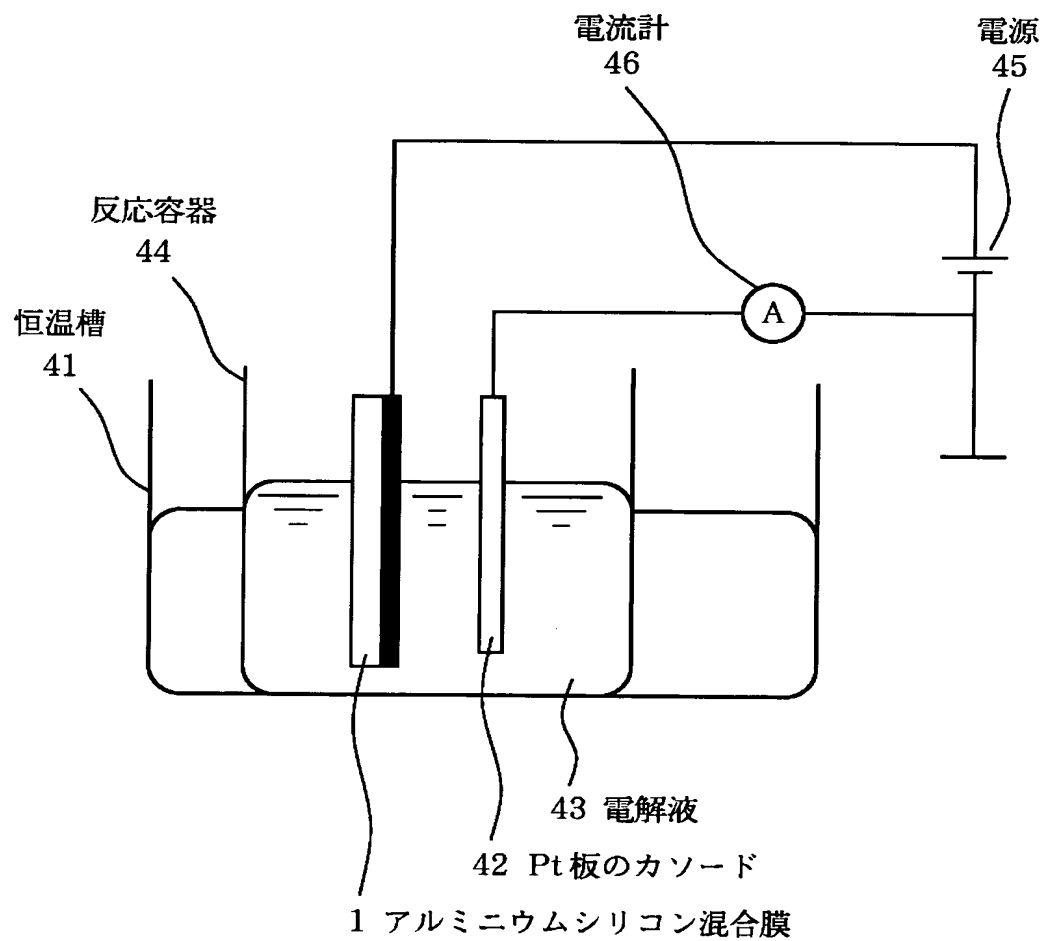
アルミニウムのターゲット上にシリコンチップを配置する。



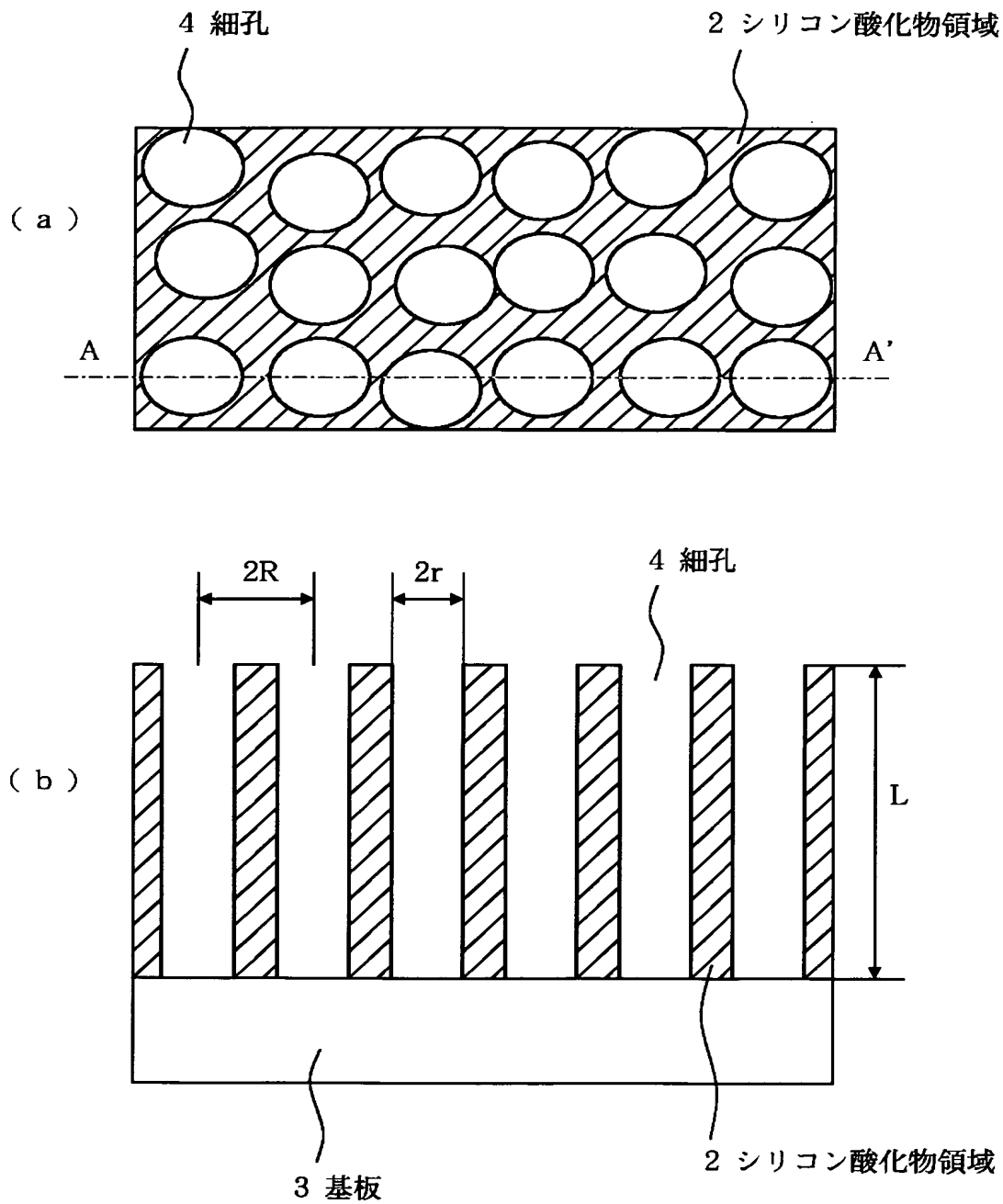
【図 4】



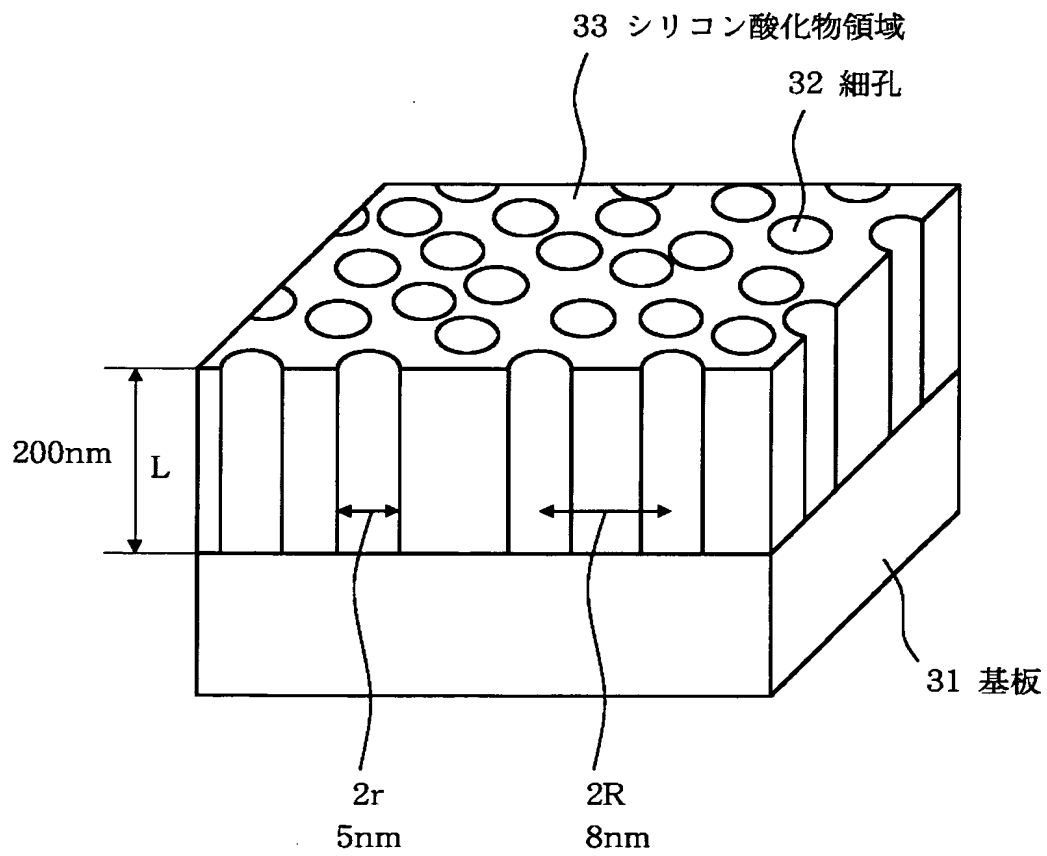
【図 5】



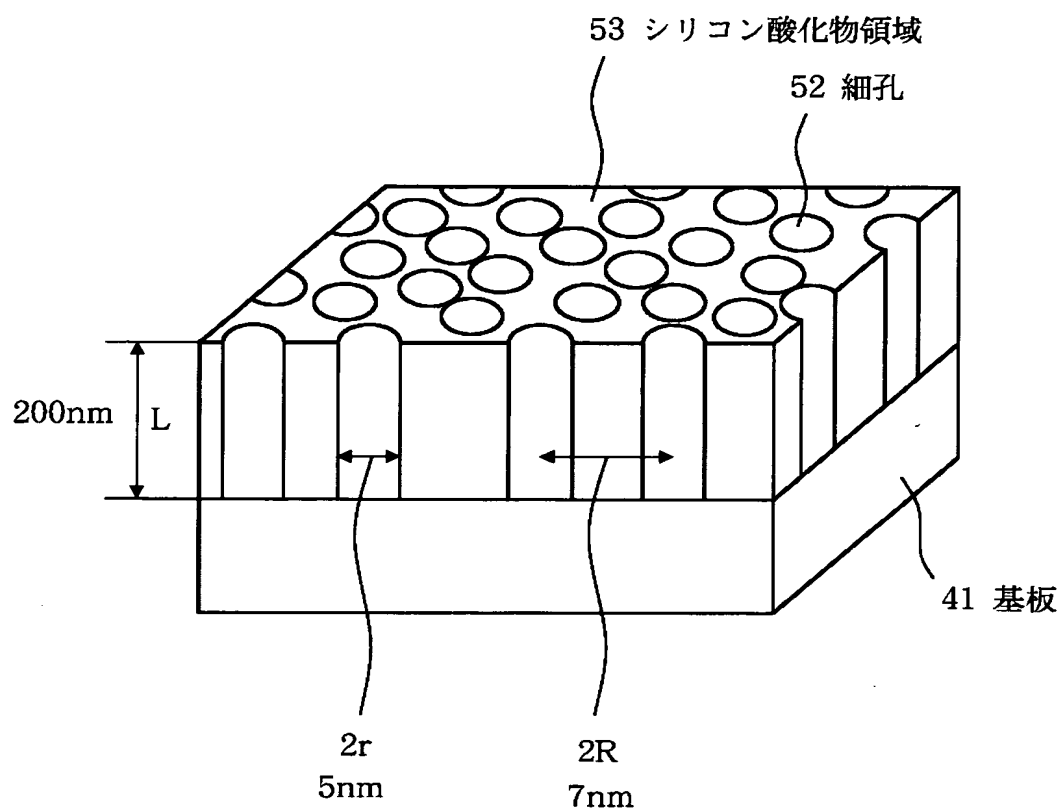
【図 6】



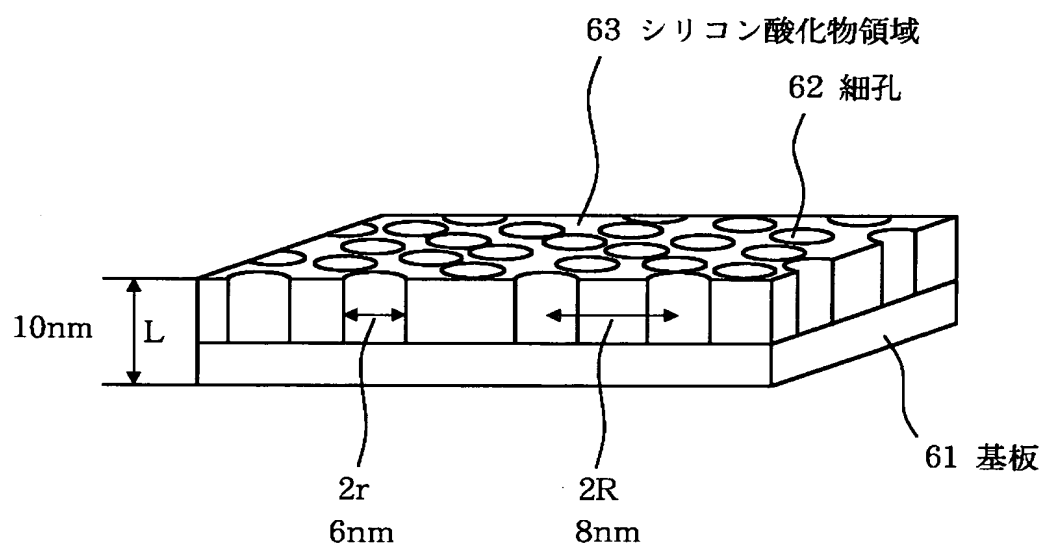
【図 7】



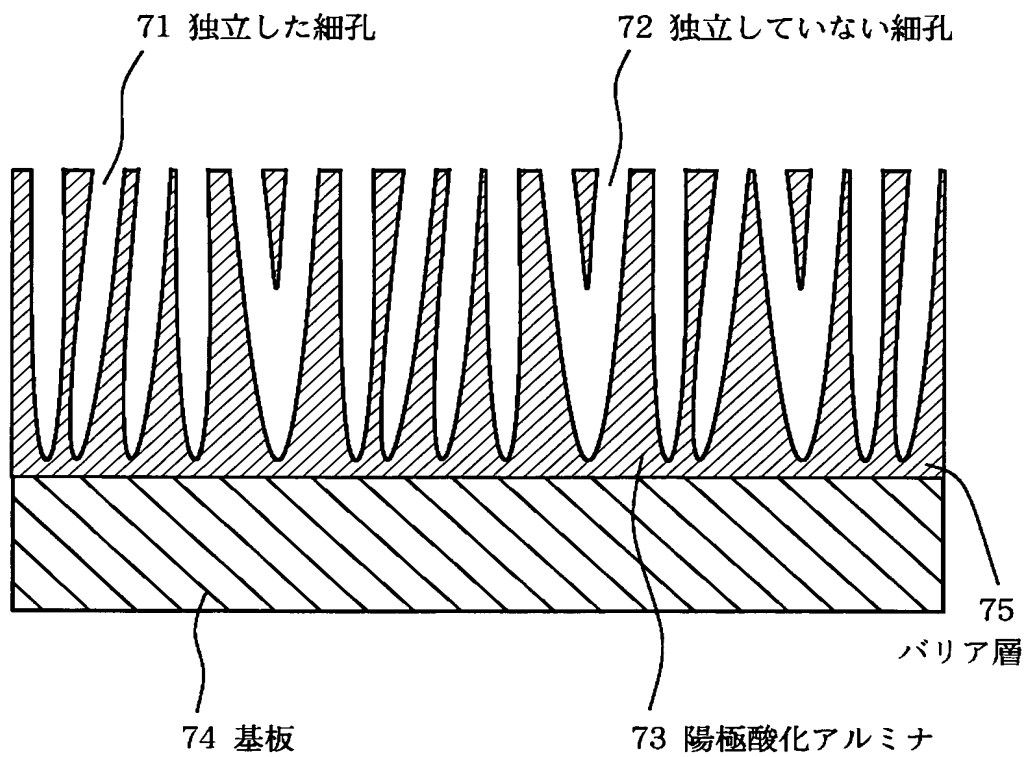
【図 8】



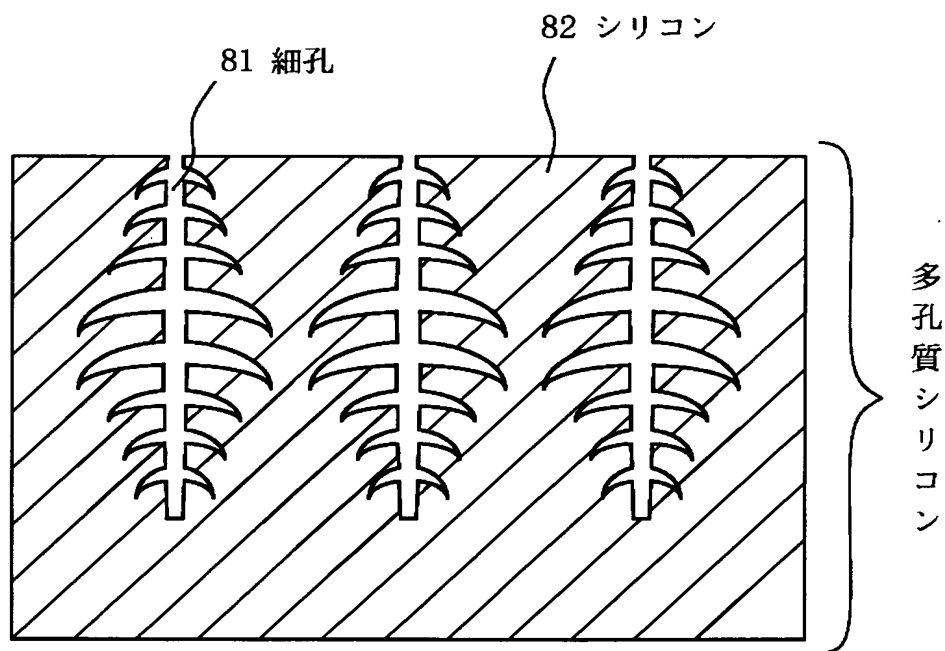
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として、利用可能な細孔を有するシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程及び (c) 該アルミニウムシリコン混合膜を陽極酸化して細孔を形成する工程を有するシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 0 7 3 1 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社